

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06293117 A**

(43) Date of publication of application: **21 . 10 . 94**

(51) Int. Cl.

**B32B 27/12**  
**D04H 3/00**  
**D04H 3/16**  
**D06N 3/14**

(21) Application number: **06013991**

(22) Date of filing: **11 . 01 . 94**

(30) Priority: **09 . 02 . 93 JP 05 45801**

(71) Applicant: **KANEBO LTD**

(72) Inventor: **TAGAWA KENICHI**  
**MIZUKAMI YOSHIKATSU**  
**YAMAUCHI TOSHIO**  
**HAYASHIDA YASUYUKI**

(54) **STRETCHABLE LEATHER-LIKE SHEET ARTICLE**

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To provide the sheet article eliminating a defect which comes from the former technologies and being excellent in flexibility and stretch recovery.

**CONSTITUTION:** A sheet article is obtained by forming a

skin layer consisting of an adhesive layer composed of an elastic polymer and a polyurethane elastomer on a nonwoven fabric sheet and the nonwoven fabric sheet is formed by laminating polyurethane elastic filaments and fusing the contact points of laminated polyurethane filaments by the filaments themselves.

**COPYRIGHT:** (C)1994,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-293117

(43)公開日 平成 6 年(1994)10月21日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 27/12		8413-4F		
D 0 4 H 3/00	E	7199-3B		
		7199-3B		
D 0 6 N 3/14		8016-4F		

審査請求 未請求 発明の数 2 F D (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平6-13991	(71)出願人	000000952 鐘紡株式会社 東京都墨田区墨田五丁目17番4号
(22)出願日	平成 6 年(1994) 1 月11日	(72)発明者	田川 憲一 山口県防府市鐘紡町 5 番 2 - 23
(31)優先権主張番号	特願平5-45801	(72)発明者	水上 義勝 大阪市都島区友浜町 1 丁目 6 番 1 - 408号
(32)優先日	平 5 (1993) 2 月 9 日	(72)発明者	山内 敏夫 大阪市都島区友浜町 1 丁目 6 番 1 - 103号
(33)優先権主張国	日本 (J P)	(72)発明者	林田 靖之 山口県防府市鐘紡町 6 番 8 - 106

(54)【発明の名称】 伸縮性皮革様シート状物

(57)【要約】

【目的】従来の欠陥を解消し、柔軟でかつ伸長回復性に優れた伸縮性皮革様シート状物を提供する。

【構成】不織布シートに弾性高分子からなる接着層とポリウレタン弾性体からなる表皮層とを形成したシート状物であって、不織布シートがポリウレタン弾性フィラメントが積層され、積層された前記ポリウレタンフィラメントの接合点がポリウレタンフィラメント自体により融着してなることを特徴とするシート状物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 不織布シートに接着層とポリウレタン弾性体からなる表皮層とを形成したシート状物であって、不織布シートがポリウレタン弾性フィラメントが積層され、積層された前記ポリウレタンフィラメントの接合点がポリウレタンフィラメント自体により融着してなることを特徴とするシート状物。

【請求項2】 シート状物が80～100%の100%伸長回復率を有することを特徴とする請求項1記載のシート状物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポリウレタン弾性フィラメントの不織布を繊維質基材とする伸縮性皮革様シート状物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 一般に、不織布等の繊維質基材にポリウレタンエラストマー等を充填せしめたシート状物は、靴、鞆、袋物、衣服、家具、インテリア材料等として多方面で使用されているが、そのほとんどは伸縮性のないものである。一方、伸縮性を付与するために伸縮性布帛にポリウレタン弾性不織布を積層する試みなどが種々なされているが、このような方法では接着剤が伸縮性布帛に浸透するために伸縮性が損われ、また風合が粗剛となることは避けられなかった。

【0003】 特開平2-264057号公報には、エチレン-酢酸ビニル共重合体酸化物のメルトブローン極細繊維とポリウレタンのメルトブローン極細繊維とを混織した弾性不織布が開示され皮革様シートの基材にも使用できると記載されているが、平均繊維直径が8μm以下でありかつエチレン-酢酸成分を加熱接着しているので伸長回復性と風合に劣ることは否めない。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明はかかる従来の欠陥を解消し、柔軟でかつ伸長回復性に優れた皮革様伸縮性シート状物を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 即ち本発明のシート状物は、不織布シートに接着層とポリウレタン弾性体からなる表皮層とを形成したシート状物であって、不織布シートがポリウレタン弾性フィラメントが積層され、積層された前記ポリウレタンフィラメントの接合点がポリウレタンフィラメント自体により融着してなることを特徴とする。

【0006】 以下、本発明を詳細に説明する。

【0007】 不織布シートを構成するポリウレタン弾性フィラメントに用いる熱可塑性繊維形成性ポリウレタン弾性体としては、公知の熔融紡糸可能なポリウレタン弾性体であればよく特に限定されない。このようなポリウレタン弾性体は通常分子量500～6000の低融点ポ

リオール、たとえばジヒドロキシポリエーテル、ジヒドロキシポリエステル、ジヒドロポリカーボネート、ジヒドロキシポリエステルアミド等と、分子量500以下の有機ジイソシアネート、たとえばp, p'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、2, 6-ジイソシアネートメチルカプロエート、ヘキサメチレンジイソシアネート等と、分子量500以下の鎖伸長剤、たとえばグリコール、アミノアルコール或はトリオールとの反応により得られるポリマーである。

【0008】 これらのポリマーのうち、特に良好なものはポリオールとしてポリテトラメチレングリコール、またはポリε-カプロラクトン或はポリブチレンアジペートを用いたポリウレタンである。ポリオールとしてポリエチレングリコールを用いると親水性が向上するため特殊の用途に用いられる。また有機ジイソシアネートとしてはp, p'-ジフェニルメタンジイソシアネートが好適である。また鎖伸長剤としては、p, p'-ビスヒドロキシエトキシベンゼンおよび1, 4-ブタンジオールが好適である。ポリウレタン弾性体は上記の如くポリオールと有機ジイソシアネートと鎖伸長剤とから合成されるものであるが、本発明に於て好適に使用されるのはポリオール成分が全体の65重量%以上であり、特に好ましいのは70重量%以上である。ポリオール成分の含有量が少ない場合は得られる不織布シートの伸度および伸長回復性が低いものとなる。

【0009】 本発明に用いる不織布シートは、熱可塑性繊維形成性ポリウレタン弾性体を熔融し計量した後、例えば特開昭60-99057号や特開平2-289107号公報に記載されたメルトブロー紡糸装置を用い紡糸ノズルから吐出し、ノズルの両側から噴出する加熱気体流によりフィラメントを細化せしめる。細化されたフィラメントは実質的に集束されることなく、たとえば移動するコンベアネット等の捕集装置上で気体流と分離され、該ネット上に積層される。積層されたフィラメントは自己の有する熱により積層された状態でその接触点が融着により接合される。捕集装置上に積層後冷却固化する前又は後にローラー等を用い加熱加圧して接合せしめてもよい。ポリウレタンフィラメント相互間の接触点の接合を強固にするためには紡糸ノズルから捕集装置上に積層する位置までの間隔は余り長くない方がよく、たかだか1m、好ましくは50cm以下である。ノズルと捕集装置の間に気体流の誘導通路を設けることも出来るが、なくても差支えない。

【0010】 本発明では熱可塑性ポリウレタン弾性体を用いるものであるが、更に、熔融したポリウレタン弾性体にポリイソシアネート化合物を添加し混練した後紡糸ノズルから吐出すれば、耐熱性と耐溶剤溶解性の向上した不織布シートが得られる。

【0011】本発明に用いる不織布シートは、ポリウレタンフィラメントが実質的に繊維長手方向に亘って集束することなく開織して積層されていることが好ましい。単糸が開織されずに集束された状態で融着されていると、不織布シートの均一性が低下した柔軟性が著しく損われる。

【0012】本発明で用いる不織布シートは、目付が約 $10 \sim 1200 \text{ g/m}^2$ であり（皮革様シート状物に大きな強度を付与するためには $300 \text{ g/m}^2$ 以上、一方柔軟性を付与するためには $600 \text{ g/m}^2$ 以下とすることが好ましい。）、破断伸度が通常 $300\%$ 以上、好ましくは $500 \sim 800\%$ であり、破断強度は厚さにより異なるが、通常目付 $100 \text{ g/m}^2$ 当り $0.5 \text{ kg/cm}$ 以上、好ましくは $1.0 \text{ kg/cm}$ 以上である。また、 $100\%$ 伸長時の回復率は通常 $80\%$ 以上、好ましくは $85\%$ 以上で伸縮回復性に優れた不織布シートである。また他の特長は、極めて優れた通気性と柔軟な風合を有することである。

【0013】本発明は、上記不織布シートと表皮層とを固着するためにウレタン系、シリコン系、アクリル系、合成ゴム系等のゴム状弾性を発現する弾性高分子の溶液又はエマルジョンをディッピング法、コーティング法、グラビア法、スプレー法等により含浸し乾燥して接着層を形成する。不織布シートの伸縮性、通気性及び柔軟性を損わないように、海島状、ドット状、線状或いは格子状に部分的に（面積比率で $50 \sim 90\%$ ）固着することもできる。接着層の厚みは通常 $10 \sim 80 \mu\text{m}$ 或いは充填の重量は通常 $6 \sim 60 \text{ g/m}^2$ であり、これを超えると伸縮性が低下し、一方少ないと固着が充分でなくなる。

【0014】皮革様シート状物の接着層と表皮層に好適なポリウレタン弾性体は、ポリオールと有機ジイソシアネートと鎖伸長剤からなる主としてウレタン結合により高分子化された公知の重合体であり、用途に応じて選択する（例えば「ポリウレタンの合成・配合と機能化・用途展開」、(株)技術情報協会、1989、P. 446～449参照）。該重合体を主体として、その目的によって他の重合体を適量例えば $5 \sim 30\%$ 混合しても良い。他の重合体は、ポリウレタン弾性体と相溶性であることが好ましい。

【0015】表皮層は、例えば不織布シートに弾性高分子の溶液又は水性エマルジョンをコーターで塗布し、乾燥した上にポリウレタン弾性体 $10 \sim 35$ 重量%の水混和性有機溶剤溶液をリバースロールコーターやナイフコーターなどを用いて $50 \sim 1000 \text{ g/m}^2$ 程度塗布し、これを水或いは水と溶剤の混合系中に浸漬して湿式凝固させた後、水洗（脱溶媒）、乾燥することにより、あるいは離型紙上にポリウレタン弾性体の有機溶剤溶液をコーターで塗布し、乾燥して表皮層を形成した後、該表皮層上に2液反応型の弾性高分子の溶液又は水性エマルジョンをコーターで塗布し、次いで乾燥した後、該塗

布面に不織布シートを熱圧着して貼合せ、熟成後離型紙を剥離することにより形成する。本発明においては、不織布シートを構成するポリウレタン弾性フィラメントが接着層の形成時にポリウレタンなど弾性高分子の溶剤で影響を受けることのない後者の方法が好ましい。表皮層の厚みは通常 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ であるが、伸長回復性や柔軟性を大きくする場合には $10 \sim 50 \mu\text{m}$ と薄くする。本発明の皮革様シート状物は、必要により公知の揉み加工を施しドレープ性を付与することができる。また、パンチング（穴あけ）加工を施して通気性を向上することもできる。

#### 【0016】

【発明の効果】本発明の皮革様シート状物は、ポリウレタン弾性フィラメントの不織布を繊維質基材の構成成分とし、また表皮層を弾性高分子で接着しているため、ゴム弾性的な伸縮回復性に富みかつ柔軟性を有するものである。そして本発明の伸縮性シート状物は靴、サポーター、鞆、袋物、家具、インテリア、カーシート、衣服などの材料として有用である。

【0017】本発明のシート状物は、以下の物性値にて評価される。

最大点強度および伸度

巾 $2 \text{ cm}$ の試料をJIS L-1096に準じ、つかみ間隔を $5 \text{ cm}$ 、引張速度 $20 \text{ cm/min}$ として伸長し、最大点の $1 \text{ cm}$ 巾当りの強度と伸度を測定する。

$100\%$ 伸長回復率

巾 $2 \text{ cm}$ の試料をつかみ間隔 $5 \text{ cm}$ 、引張速度 $10 \text{ cm/min}$ として $100\%$ 伸長し、直ちに同じ速度で原長まで回復させる。記録した荷重-伸長曲線から残留伸び率 $L(\%)$ を求め次式により $100\%$ 伸長回復率を算出する。

$100\%$ 伸長回復率 $(\%) = 100 - L$

$100\%$ 伸長回復率は、通常 $70\%$ 以上であり、 $80 \sim 100\%$ であることが、靴、サポーター、椅子張りなど最終製品に良好にフィットした大きな変形にも対応できるので好ましい。

剛軟度

JIS L-1096の $45^\circ$ カンチレバー法によった。

#### 【0018】

##### 【実施例】

##### 実施例1

脱水した水酸基価 $56$ のポリブチレンアジペート $1160$ 部（以下部はすべて重量部を意味する。）と $1,4$ ブタンジオール $179$ 部とをジャケット付のニーダーに仕込み、攪拌しながら充分に溶解した後、 $85^\circ\text{C}$ の温度に保ち、これに $p, p'$ -ジフェニルメタンジイソシアネート $660$ 部を加えて反応させた。攪拌を続けると約 $30$ 分で粉末状のポリウレタンが得られ、これを押出機によりペレット状に成形しジメチルホルムアミド中 $25^\circ\text{C}$

で測定した濃度  $1 \text{ g} / 100 \text{ cc}$  の相対粘度が  $2.05$  の熱可塑性ポリウレタン弾性体を得た。

【0019】このようにして得たポリウレタン弾性体のペレットを原料とし、1列に配列した直径  $0.6 \text{ mm}$  の紡糸ノズルの両側に加熱気体の噴射用スリットを有する溶融ブロー紡糸装置を用い溶融温度  $245^\circ\text{C}$ 、ノズルから吐出し、 $200^\circ\text{C}$  に加熱した空気を  $1.8 \text{ kg} / \text{cm}^2$  の圧力でスリットから噴射して細化した。細化したフィラメントをノズル下方  $25 \text{ cm}$  に設置した  $30$  メッシュの金網からなるコンベア上で捕集し、ローラーではさんで引取り目付  $300 \text{ g} / \text{m}^2$ 、破断強度  $1.8 \text{ kg} / \text{cm}$ 、破断伸度  $850$ 、 $100\%$  伸長回復率  $91\%$  の不織布を得た。この不織布は平均直径  $20 \mu\text{m}$  のポリウレタン弾性繊維のモノフィラメントが開繊されて積層しており、フィラメント間の交絡点は互に融着により接合されていた。

【0020】一方、絞付き離型紙上に、下記組成のポリウレタン有機溶剤溶液を乾燥厚みが  $30 \mu\text{m}$  になるようにナイフコーターにて塗布し、これを  $100^\circ\text{C}$  で3分間熱風乾燥させ、ポリウレタン表皮層を形成した。

【0021】・ポリウレタン有機溶剤溶液  
大日精化工業（株）レザミンME-8115LP, 固形分  $30\% : 100$  部

・着色剤

大日精化工業（株）セイカセブンDUT-4891ブラウン： $15$  部

・ジメチルホルムアミド／メチルエチルケトン＝ $3 / 7 : 50$  部

【0022】さらに、前記表皮層表面に、下記組成のポリウレタン接着剤を乾燥重量が  $30 \text{ g} / \text{m}^2$  になるようにナイフコーターにて塗布し、 $100^\circ\text{C}$  で3分間熱風乾燥した。

\*

\* 【0023】・ポリウレタン有機溶剤溶液

大日精化工業（株）レザミンUD-8300LP, 固形分  $50\% : 100$  部

・架橋剤

大日精化工業（株）レザミンUD-架橋剤： $8$  部

・架橋促進剤

大日精化工業（株）レザミンUD-103促進剤： $2$  部

・ジメチルホルムアミド／メチルエチルケトン＝ $5 / 5 : 50$  部

10 【0024】該ポリウレタン接着層の上面に前述の不織布シートを  $120^\circ\text{C}$  で熱圧着して貼合せた後、接着剤の硬化後離型紙を剥離して皮革様シート状物（厚さ約  $0.9 \text{ mm}$ ）を製造した。

【0025】実施例2

不織布の目付を  $600 \text{ g} / \text{m}^2$  に変更する以外、実施例1と同様にして不織布及び皮革様シート状物を製造した。

【0026】実施例3

20 不織布の目付を  $20 \text{ g} / \text{m}^2$ 、ポリウレタン表皮層の乾燥厚みを  $5 \mu\text{m}$ 、ポリウレタン接着剤の乾燥重量を  $10 \text{ g} / \text{m}^2$  に変更する以外、実施例1と同様にして不織布及び皮革様シート状物を製造した。この極薄目付の不織布使いのものは、紳士靴や婦人靴の裏材として好適であった。

【0027】実施例4

不織布の目付を  $1000 \text{ g} / \text{m}^2$  に変更する以外、実施例1と同様にして不織布及び皮革様シート状物を製造した。この極厚目付の不織布使いのものは、ランドセル背裏として好適であった。

【0028】

【表1】

## 各種皮革様シート状物の比較評価

テストNo.	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
不織布の目付 (g/m <sup>2</sup> )	300	600	20	1000
50%伸長回復率 (%)				
タ    テ	93	94	92	95
ヨ    コ	92	94	88	95
100%伸長回復率 (%)				
タ    テ	92	93	90	95
ヨ    コ	90	92	85	94
最大点強度 (kg/cm)				
タ    テ	3.2	5.1	0.63	6.6
ヨ    コ	2.6	4.6	0.45	6.3
最大点伸度 (%)				
タ    テ	299	314	285	322
ヨ    コ	278	298	252	305
剛軟度 (mm)	71	110	29	158